



TITLE:

# Synthesis and Properties of Functionalized Molecular Wires Based on Fixed Cyclic Insulation( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Masai, Hiroshi

---

CITATION:

Masai, Hiroshi. Synthesis and Properties of Functionalized Molecular Wires Based on Fixed Cyclic Insulation. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19734>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	正井 宏
論文題目	Synthesis and Properties of Functionalized Molecular Wires Based on Fixed Cyclic Insulation (固定化された環状被覆構造に基づく 機能性分子ワイヤ合成と物性に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文は、被覆型分子ワイヤの合成および機能に関する研究結果を纏めたものであり、序論を含む 6 つの章からなっている。</p> <p>序論では、分子エレクトロニクスの発展と問題点、すなわち 1 つの分子内における伝導性を利用したデバイス研究の経緯と実用的な機能性デバイス実現に向けた研究の重要性について触れ、それらの歴史的背景と応用発展する際に生じる問題について具体例を挙げながら示した。また分子エレクトロニクスにおける配線材料として、分子ワイヤの優位性を述べるとともに、その問題点である分子間相互作用を抑制するための方法論として、共役主軸と環状分子の貫通構造、すなわちロタキサン構造を有する被覆型分子ワイヤの重要性について示した。特に、被覆型分子ワイヤの特徴であるワイヤ主鎖に対する三次元的な被覆効果について、その特異的な被覆効果について述べた。最後に、機能性の分子エレクトロニクス素子実現に向けて、導電性と機能性を両立する新規分子配線素子を構築する上での課題を提唱し、本研究の指針を纏めるとともにその概要を示した。</p> <p>第 1 章では、分子エレクトロニクス素子の構成要素となる、被覆型共役分子の合成法を示すとともに、被覆型分子ワイヤを等差的に伸張するプログラム合成法を開発した。本反応では、逐次的なカップリング反応における溶媒条件を切り替えることで、各段階における包接/非包接構造を選択的に構築し、被覆箇所と共役長が高度に制御された被覆型共役分子を得た。多様なワイヤ長と被覆構造を有する共役分子を系統的に得る本手法は、配線距離や分子間相互作用を高度に調節可能な配線材料合成法として、分子エレクトロニクスにおける新しいプラットフォームになることが期待される。</p> <p>第 2 章では、分子内スリッピングを経た共役ロタキサン構造の新しい構築法を開発した。初めに、第 1 章における問題点として、ロタキサン合成における貫通構造形成と共有結合形成という 2 つの段階を同一条件で進行させなければならない点を指摘し、これを解決するための新手法を提唱した。続いて、軸と環が連結した分子を設計・構築し、加熱のみによって定量的に被覆型共役分子へと変換することで、本設計の妥当性を示した。本手法によって構築された構造体は室温下において速度論的に安定であり、嵩高いストッパー部位を用いることなく、各種物性測定や後続の誘導化においても被覆構造を維持することに成功している。この手法は分子内スリッピングとして分類され、共役分子を加熱のみで安定なロタキサンへと変換する従来にない分子変換である。本分子変換反応の基質適用範囲は広く、様々な共役炭素骨格を有する被覆型分子配線材料を構築するための新手法であることが示された。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	正井 宏
<p>第 3 章では、両端にピリジル基を有する被覆型分子に対し、<b>Ru(II)</b>ポルフィリンとの光照射下における配位重合を経て、<b>Ru(II)</b>錯体を介した共役系を有する被覆型分子ワイヤを合成した。ワイヤの分子内電荷移動度を時間分解マイクロ波伝導度測定法によって測定したところ、<math>0.22\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}</math>と算出された。これは一次元的に伸長した高分子錯体では過去に例がない高い値である。この高い値は、理論化学計算の結果を踏まえて、<b>Ru</b>ポルフィリン-ピリジル配位結合における小さな再配列エネルギーに基づくことを示した。それに加えて、<b>Ru</b>の重原子効果と被覆構造の協同効果によって、固体中でもキャリア種は1ミリ秒にも及ぶ長い寿命を有することを明らかにした。さらに配位性金属錯体特有の性質として、ポリマー・モノマー相互変換を実現した。すなわち、分子ワイヤは1気圧の一酸化炭素と反応して解重合し、続く光照射によって脱カルボニル化を伴い再重合し、これら相互変換は繰り返し可能であることが示された。この配位結合を用いた相互変換は、材料の再利用や修復への応用が期待される。</p> <p>第 4 章では、3章で示された固体状態でも三重項状態を安定化する被覆効果に着目し、燐光発光で知られる <b>Pt(II)</b>-アセチリド錯体を共役鎖中に導入することで、固体燐光材料を実現した。連結型ロタキサンという本構造体の特徴を活用して、被覆率・被覆箇所の異なる <b>Pt</b>含有分子ワイヤを合成し、燐光発光特性を系統的に比較・評価した。その結果、これまでに前例のない2つの環状被覆効果が明らかとなった。即ち三次元的に主鎖を束縛する環状被覆は、主鎖の熱運動による励起状態の失活を抑制し、特に共役鎖中央の被覆は燐光発光量子収率を大きく向上させた。さらに、主鎖を隙間なく完全に覆うことで、酸素や分子間相互作用による三重項の失活を抑制した。その結果、分子ワイヤは固体中であっても希薄溶液と同様の発光を示し、高密度な固体燐光発光を実現した。以上の結果は、金属錯体の三重項由来の機能性を固体という高密度状態でも安定に出力するための設計指針を示すものである。</p> <p>第 5 章では、主鎖が高度に被覆された共役分子に、酸化インジウムスズ(<b>ITO</b>)表面への接合点として有機ホスホン酸部位を導入した新規被覆型接合分子を設計し、これが無機固体上で高密度化と単分子性を両立することが示された。分子内スリッピング変換を経て被覆型接合分子を合成し、<b>ITO</b>基板上への導入を試みたところ、基板修飾時における分子の凝集や、基板上での分子間相互作用を十分に抑制しつつ、高密度に分子が導入されたことが、原子間力顕微鏡によって観察された。さらに、被覆型接合分子に対する濃度依存性や分子長依存性を詳細に比較することで、基板上での独立性と、基板に対する直立性を裏付けた。また、末端に反応点を有する接合分子を基板表面に導入することにも成功した。以上の結果は、無機電極表面と分子配線材料を中継するアンカー分子として、三次元的な環状被覆に基づく本構造体の有用性を示している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本学位論文は、被覆型分子ワイヤの合成および機能に関する研究結果を纏めたものである。主な成果の概要は以下のとおりである。

(1) 環状分子として完全メチル化シクロデキストリンを有する被覆型分子ワイヤを、等差的に伸張するプログラム合成法を開発した。本反応では、保護・脱保護を経た逐次的なカップリング反応において溶媒条件を切り替えることで、各伸長段階における包接/非包接構造を選択的に構築し、被覆箇所と共役長が高度に制御された分子ワイヤを得た。

(2) 分子内スリッピングを経た共役ロタキサン構造の新しい構築法を開発した。加熱のみによって形成された[1]ロタキサン型構造体は、室温において速度論的に安定なため単離可能であり、各種物性測定や後続の誘導化においても被覆構造を維持することに成功した。

(3) 両端にピリジル基を有する被覆型共役分子に対し、ルテニウムポルフィリンとの配位重合を経て、ルテニウム錯体を介した配位型高分子を合成した。得られた分子ワイヤは高い直線性・剛直性・分子内電荷移動特性を有するのみならず、一酸化炭素雰囲気および光を利用したポリマー・モノマー間の相互変換を実現した。

(4) 環状分子による三次元的な被覆を活用し、白金アセチリド部位を共役鎖中に導入することで、固体燐光材料を合成した。環状被覆は、固体中でも分子間相互作用を抑制し三重項状態を安定化するのみならず、主鎖の熱運動による励起状態の失活を抑制し、燐光量子収率を大きく向上する効果が示された。

(5) 酸化インジウムスズ表面への接着点として亜リン酸基を導入した新規被覆型アンカー分子を設計・合成した。本構造体は基板修飾時における共役部位の凝集を十分に抑制しつつ、高密度に共役分子を孤立状態で界面に接合できることが示された。

以上のように本論文では、新規被覆型分子ワイヤに対する新規合成法の開発とその機能性の開拓、並びに電極界面への接合制御に成功した。その中でも特に、連結された環状分子に基づく高度な分子設計と機能発現、さらに被覆構造と金属錯体との協働効果は、機能性配線材料という観点のみならず超分子化学分野においても、従来にない新機能・新概念を提唱するものである。本研究成果は、将来の有機-無機融合材料研究や、分子エレクトロニクスにおける機能性素子研究への貢献において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。